

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①⑫ **Offenlegungsschrift**
①⑪ **DE 3151215 A1**

⑤① Int. Cl. 3:
C10K3/00
C10J 1/28

②① Aktenzeichen:
②② Anmeldetag:
④③ Offenlegungstag:

P 31 51 215.1
23. 12. 81
15. 7. 82

Behördeneigentum

③⑩ Unionspriorität: ②⑦ ②⑧ ③①
23.12.80 HU 3101-80

⑦① Anmelder:
Magyar Asványolaj és Földgáz Kísérleti Intézet, Budapest,
HU

⑦④ Vertreter:
Beszádes, S., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 8060
Dachau

⑦② Erfinder:
Bodnár, Akos, Balatonfüred, HU; Balogh, András, Dr.,
Veszprém, HU; Háda, Sándor, Pécs, HU; Bunyitai, János,
Dr.; Nagy-Biró, Sándor; Csáko, Dénes, Budapest, HU;
Gerencsér, Béla, Veszprém, HU; Kalmár, Dezső, Duda, HU

⑤④ **Geruchstoffe zur Odorierung von Heizgasen und ihre Verwendung**

Gegenstand der Erfindung sind Geruchstoffe zur Odorierung von Heizgasen mit einem Gehalt an Schwefelverbindungen einschließlich Alkylmercaptane mit 1 bis 4 Kohlenstoffatom(en) in einem Mengenanteil von mindestens 30 Gew.-% und Aldehyden mit 5 Kohlenstoffatomen einschließlich n-Valeraldehyd, welche

a) das beziehungsweise die 1 oder mehr Alkylmercaptan(e) mit 1 bis 4 Kohlenstoffatom(en) und/oder ferner 1 oder mehr Dialkylsulfid(e) mit 1 oder 2 Kohlenstoffatom(en) in jeder Alkylgruppe in Mengen von 30 bis 70 Gew.-% und

b) den n-Valeraldehyd und/oder ferner Isovaleraldehyd, n-Buttersäure und/oder Isobuttersäure in Mengen von 10 bis 30 Gew.-% sowie gegebenenfalls

c) bis zu 60 Gew.-% Tetrahydrothiophen bei der Summe der obigen Bestandteile von 100 Gew.-% enthalten. Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung dieser Geruchstoffe zum Odorieren von Heizgasen, bei welcher 5 bis 40 mg/Nm³ Geruchstoff in das zu odorierende Gas geleitet werden.
(31 51 215)

DE 3151215 A1

DE 3151215 A1

- 2 -

Patentansprüche

- 1.) Geruchsstoffe zur Odorierung von Heizgasen mit einem Gehalt an Schwefelverbindungen einschließlich Alkylmercaptane mit 1 bis 4 Kohlenstoffatom(en) in einem Mengenanteil von mindestens 30 Gew.-% und Aldehyden mit 5 Kohlenstoffatomen einschließlich n-Valeraldehyd, dadurch gekennzeichnet, daß sie
- a) das beziehungsweise die 1 oder mehr Alkylmercaptan(e) mit 1 bis 4 Kohlenstoffatom(en) und/oder ferner 1 oder mehr Dialkylsulfid(e) mit 1 oder 2 Kohlenstoffatom(en) in jeder Alkylgruppe in Mengen von 30 bis 70 Gew.-% und
 - b) den n-Valeraldehyd und/oder ferner Isovaleraldehyd, n-Buttersäure und/oder Isobuttersäure in Mengen von 10 bis 30 Gew.-% sowie gegebenenfalls
 - c) bis zu 60 Gew.-% Tetrahydrothiophen
- bei der Summe der obigen Bestandteile von 100 Gew.-% enthalten.
- 2.) Geruchsstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Alkylmercaptan(e) ein solches beziehungsweise solche mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen enthalten.
- 3.) Geruchsstoffe nach Anspruch 1 oder 2, dadurch

- 3 -
- 2 -

gekennzeichnet, daß sie als Dialkylsulfid(e) einen solchen beziehungsweise solche mit 1 oder 2 Kohlenstoffatom(en) enthalten.

- 4.) Geruchstoffe nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß a) in Mengen von 50 bis 60 Gew.-% vorliegt.
- 5.) Geruchstoffe nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß b) in Mengen von 15 bis 20 Gew.-% vorliegt.
- 6.) Geruchstoffe nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß c) in Mengen von 25 bis 30 Gew.-% vorliegt.
- 7.) Verwendung der Geruchstoffe nach Anspruch 1 bis 6 zum Odorieren von Heizgasen, dadurch gekennzeichnet, daß man 5 bis 40 mg/Nm³ Geruchstoff in das zu odorierende Gas leitet.

Beschreibung

3151215

DR. STEPHAN G. BESZÉDES
PATENTANWALT

8060 DACHAU BEI MÜNCHEN
POSTFACH 1188

-3-

ZUGELASSENER VERTRETER
AUCH BEIM EUROPÄISCHEN PATENTAMT

MÜNCHENER STRASSE 80 A

PROFESSIONAL REPRESENTATIVE ALSO
BEFORE THE EUROPEAN PATENT OFFICE

Bundesrepublik Deutschland

TELEPHON DACHAU 4371
Postscheckkonto München (BLZ 700 100 80)
Konto-Nr. 1 368 71
Barikkonto-Nr. 906 370 bei der Kreis- und Stadt-
sparkasse Dachau-Indersdorf (BLZ 700 515 40)
(VIA Bayerische Landesbank
Girozentrale, München)

P 1 509

Patentansprüche und Beschreibung

zur Patentanmeldung

MAGYAR ÁSVÁNYOLAJ ÉS FÖLDGÁZ KISÉRLETI INTÉZET

Budapest, Ungarn

betreffend

Geruchstoffe zur Odorierung von
Heizgasen und ihre Verwendung

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Geruchstoffe (eine andere übliche Bezeichnung ist Odorierungsmittel) zur Odorierung von Heizgasen und ihre Verwendung.

Infolge der qualitativen und quantitativen Änderungen in der Gasherstellung wurde die Odorierung der Gase notwendig. In den Anfangszeiten der Gasbereitung wurde bei der Vergasung von Steinkohle das erste allgemein gebrauchte Heizgas erhalten. Damals war eine Beschäftigung mit der Odorierung nicht erforderlich, weil das so hergestellte Gas einen überaus starken charakteristischen Geruch aufwies.

In letzter Zeit begannen sich immer mehr neue verfahrenstechnische beziehungsweise technologische Richtungen zu verbreiten, wozu die Verfahren zur Kondensation von Kohlenwasserstoffen unter Druck und zur Wärmespaltung von Kohlenwasserstoffen gehören. Gleichzeitig nahm auch der Anteil der Verwendung von Erdgas zu.

Das durch sehr wirksame Reinigungsverfahren hergestellte Heizgas sowie das Erdgas haben keinen charakteristischen Geruch. Die so in das Netz gelangenden Gase können bei Gassickern nicht rechtzeitig bemerkt werden, weshalb sie für den Verbraucher eine Gefahr bedeuten. Außerdem ist es wichtig, daß jeder, der einer solchen Gefahr ausgesetzt ist, die Möglichkeit hat, die Gegenwart eines solchen Gases sofort zu bemerken. Deshalb werden die Gase künstlich odoriert, um die auch bei der Anwendung von Gasen mit weniger unangenehmem Geruch geforderte Sicherheit zu erreichen.

- 5 -

Anfangs wurde allgemein Äthylmercaptan als typisch "nach Gas riechender" Geruchstoff eingesetzt, dann wurde versucht, dessen Mängel, welche sich hauptsächlich aus seiner Reaktionsfähigkeit ergaben, durch die Anwendung von Tetrahydrothiophen zu beseitigen.

In den Forschungsmitteilungen Nr. GC 178 von Gas Council wird über die Mängel der Odorierung mit Tetrahydrothiophen berichtet, worauf 4 Geruchstoffgemische vorgestellt werden:

Colodorant F: 90 Gew.-% rohes Dimethylsulfid und
10 Gew.-% Gemisch von Mercaptanen.

Scentinel GT: 48 Gew.-% Diäthylsulfid,
22 Gew.-% (Äthyl)-(isopropyl)-sulfid,
8 Gew.-% andere Sulfide und Dialkyl-
sulfide,
12 Gew.-% Äthylmercaptan,
6 Gew.-% tert.-Butylmercaptan und
4 Gew.-% andere Mercaptane.

Odorant B: 82 Vol.-% Diäthylsulfid,
12 Vol.-% Äthylmercaptan und
6 Vol.-% tert.-Butylmercaptan.

Odorant BC: 82 ± 5 Vol.-% Diäthylsulfid und
 6 ± 2 Vol.-% Äthylmercaptan

Im Bulletin Nr. 525 der Phillips Petroleum Co. sind 23 verschiedene Geruchstoffe, welche aus Gemischen von tert.-Butylmercaptan, Isopropylmercaptan, n-Propylmercaptan, Dimethylsulfid, sek.-Butylmercaptan und Diäthylsulfid in verschiedenen Mengenanteilen bestehen, beschrieben.

- 6 -

- 6 -

Aus der bekanntgemachten japanischen Patentanmeldung Nr. 7 379 804 sind Geruchstoffe, die aus 10 bis 50 Gew.-% Buttersäure und 90 bis 50 Gew.-% Acrylsäureäthylester und Triäthylamin bestehen, bekannt. Diese Gemische werden geruchlosen Heizgasen zugesetzt. So besteht zum Beispiel ein Geruchstoff aus 20 Gew.-% Buttersäure, 60 Gew.-% Acrylsäureäthylester und 20 Gew.-% Triäthylamin. Dieses Gemisch wird dem Gas in einer Konzentration von 10 mg/Nm³ zugesetzt.

In der US-Patentschrift 3 404 971 ist ein Gemisch zur Odonierung von Brennstoffen, das aus Äthylthioglykol und einem Monomercaptan oder Sulfidstoff zusammengesetzt ist, beschrieben. Dieses wird dem Gas außer einem Grundgeruchstoff, welches aus Dimethylsulfid und einem gereinigten Mercaptan besteht, zugesetzt. So enthält zum Beispiel Erdgas 30 mg (95 Gew.-%) Grundgeruchstoff und 1,5 mg (5 Gew.-%) Äthylthioglykol je Nm³.

Nach dem in der bekanntgemachten japanischen Patentanmeldung 7 437 081 beschriebenen Verfahren werden Geruchstoffe für Brennstoffe aus 10 bis 60 Gew.-% Schwefelverbindungen mit einem Siedepunkt unter 120°C und 90 bis 40 Gew.-% Paraffin- oder Naphthenölen mit einem Siedepunkt unter 120°C hergestellt. So besteht zum Beispiel ein Geruchstoff aus 90 Gew.-% Äthylthioäther und 10 Gew.-% Äthylmercaptan. Das sind 20 Gew.-% des zuzusetzenden Geruchstoffes, welchem 80 Gew.-% Leichtölfraction, die bei einer Temperatur bis zu 100°C destilliert zugesetzt werden. Je m³ des kondensierten Propan-Butan-Gases werden 16 g dieses Gemisches vorgeschlagen.

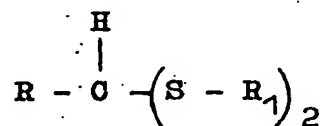
Gemäß der bekanntgemachten japanischen Patentanmeldung 76 126 004 wird aus einem Gemisch von Schwefelverbindungen und Aldehyden mit 4 bis 7 Kohlenstoffatomen ein Geruch-

- 7 -

- 7 -

stoff für Heizgase hergestellt. So werden zum Beispiel je kg Propan 50 g eines Gemisches von n-Butylmercaptan und Valeraldehyd in einem Gewichtsverhältnis von 40 : 60 zugesetzt. Für ähnliche Zwecke wird 2-(Methyl)-valeraldehyd eingesetzt.

In der bekanntgemachten japanischen Patentanmeldung 7 623 502 wird zur Odorierung von Heizgasen ein Geruchstoff, der ein Gemisch aus einer Verbindung der allgemeinen Formel



[R und R₁ = Alkylrest mit 1 oder 2 Kohlenstoffatom(en)]

und einem schwefelhaltigen geruchbildenden Material, das aus Mercaptanen und/oder Sulfiden gewonnen worden ist, ist, verwendet. So werden zu diesem Zweck zum Beispiel 25 Gew.-% Acetaldehyddimethylmercaptan, 45 Gew.-% Äthylmercaptan und 30 Gew.-% Methylalkohol miteinander vermischt und das Gemisch wird entwässert.

Der Geruchstoff wurde dem kondensierten Propan-Butan-Gas in einer Menge von 40 mg/kg zugesetzt.

Mit den bekannten Geruchstoffen können zwar die Heizgase entsprechend odoriert werden, aber nicht jedes ergibt den wohlbekannten charakteristischen "Gasgeruch", an den sich die Verbraucher gewöhnt haben. Ihr gemeinsamer Nachteil ist, daß die in den Heizgasen im allgemeinen vorhandenen Kohlenwasserstoffe mit höherer Kohlenstoffatomzahl (5 und mehr) den bekannten Geruch unterdrücken und das Gas

- 8 -

so nur schwach nach Kohlenwasserstoff riecht. Das ist mit der Gefahr verbunden, daß bei Gassickern das Gas, das in einen geschlossenen Raum gelangt, nicht bemerkt wird, was zu einer Explosion führen kann. Dies wird auch durch die Untersuchung von mehreren Unfällen bestätigt.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, unter Behebung der Nachteile des Standes der Technik Geruchstoffe zur Odorierung von Heizgasen, welche den bekannten "Gasgeruch" sicherstellen und deren Eigenschaften nicht wesentlich von denen der bisher eingesetzten abweichen, die jedoch der den Geruch unterdrückenden Wirkung der Kohlenwasserstoffe mit höherer Kohlenstoffatomzahl widerstehen, sowie ihre Verwendung zu schaffen.

Das Obige wurde überraschenderweise durch die Erfindung erreicht.

Für die Untersuchungen bildete die bekannte Tatsache, daß Gemische von Stoffen mit einem bestimmten Geruch nicht unbedingt Geruchseigenschaften, die im Verhältnis zu den Geruchseigenschaften der einzelnen Bestandteile stehen, haben müssen, sondern ihre Geruchseigenschaften abweichen können, die theoretische Grundlage.

Gegenstand der Erfindung sind daher Geruchstoffe zur Odorierung von Heizgasen mit einem Gehalt an Schwefelverbindungen einschließlich Alkylmercaptane (Alkanthiole) mit 1 bis 4 Kohlenstoffatom(en) in einem Mengenanteil von mindestens 30 Gew.-% und Aldehyden mit 5 Kohlenstoffatomen einschließlich n-Valeraldehyd, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß sie

- 9 -

- 9 -

- a) das beziehungsweise die 1 oder mehr Alkylmercaptan(e) mit 1 bis 4 Kohlenstoffatom(en) und/oder ferner 1 oder mehr Dialkylsulfid(e) mit 1 oder 2 Kohlenstoffatom(en) in jeder Alkylgruppe in Mengen von 30 bis 70 Gew.-% und
- b) den n-Valeraldehyd und/oder ferner Isovaleraldehyd, n-Buttersäure und/oder Isobuttersäure in Mengen von 10 bis 30 Gew.-% sowie gegebenenfalls
- c) bis zu 60 Gew.-% Tetrahydrothiophen

bei der Summe der obigen Bestandteile von 100 Gew.-% enthalten.

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Geruchsstoffe als Alkylmercaptan(e) ein solches beziehungsweise solche mit 2 bis 4, insbesondere 2 oder 4, Kohlenstoffatomen, ganz besonders Äthylmercaptan und/oder tert.-Butylmercaptan.

Es ist auch bevorzugt, daß die erfindungsgemäßen Geruchsstoffe als Dialkylsulfid(e) einen solchen beziehungsweise solche mit 1 oder 2 Kohlenstoffatom(en) enthalten.

Ferner ist es bevorzugt, daß a) in Mengen von 50 bis 60 Gew.-% vorliegt.

Weiterhin ist es bevorzugt, daß b) in Mengen von 15 bis 20 Gew.-% vorliegt.

Es ist auch bevorzugt, daß c) in Mengen von 25 bis 30 Gew.-% vorliegt.

- 10 -

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Geruchstoffe zum Odorieren von Heizgasen, welche dadurch gekennzeichnet ist, daß 5 bis 40 mg/Nm³ Geruchstoff in das zu odorierende Gas geleitet werden.

So besteht zum Beispiel ein charakteristischer erfindungsgemäßer Geruchstoff aus 30 Gew.-% Äthylmercaptan, 10 Gew.-% tert.-Butylmercaptan, 10 Gew.-% Dimethylsulfid, 30 Gew.-% Tetrahydrothiophen und 20 Gew.-% Isovaleraldehyd. Dieses Gemisch wird dem Heizgas zum Beispiel in einem Anteil von 20 mg/Nm³ zugesetzt.

Die erfindungsgemäßen Geruchstoffe haben gegenüber denen des Standes der Technik den Vorteil, daß sie auch Heizgase mit höheren Kohlenwasserstoffen zu odorieren vermögen, wobei sie der den Geruch unterdrückenden Wirkung der schweren Kohlenwasserstoffe widerstehen. Gleichzeitig haben sie einen charakteristischen Geruch, der sich nur in geringem Maß von dem von Gasen, welche mit Äthylmercaptan odoriert wurden, unterscheidet, und zwar im Gegensatz zu dem, was in den genannten bekanntgemachten japanischen Patentanmeldungen 7 379 804 und 76 126 004 beschrieben wurde.

Bezüglich des Widerstandes gegenüber der Wirkung der schwereren Kohlenwasserstoffe wurden Untersuchungen durchgeführt, in deren Verlauf 3 Geruchstoffe geprüft wurden, nämlich das allgemein angewandte Äthylmercaptan, welches gegenwärtig für den besten Geruchstoff gehalten wird, das Produkt Scentinel E der Firma Phillips Petroleum 66 und ein erfindungsgemäßer Geruchstoff der oben zuletzt beispielhaft angegebenen Zusammensetzung. Die Untersuchungen erfolgten mit kodierten Proben, so daß eine Voreingenommenheit vermieden werden konnte.

- 11 -

Die Untersuchungen wurden mit der Selbstkontrollverfahrensweise an 6 männlichen und 5 weiblichen Versuchspersonen durchgeführt, deren Alter zwischen 19 und 39 Jahren lag, wobei keine von ihnen jemals Nasenbeschwerden hatte und keine von ihnen jemals an einer ähnlichen Untersuchung teilnahm, daß heißt, daß sie die Durchschnittsbevölkerung repräsentierten.

Die schwereren Kohlenwasserstoffe wurden durch das in den Heizgasen vorhandene Gasolin vertreten, was den tatsächlichen Bedingungen entspricht.

Als Ergebnis der Untersuchungen wurde festgestellt, daß zwischen dem die schwereren Kohlenwasserstoffe vertretenden Gasolin und den Geruchstoffen ein Antagonismus besteht. In Gegenwart von Gasolin wurde eine bedeutende, aber bei den einzelnen Geruchstoffen unterschiedliche Anhebung der Geruchsschwelle beobachtet. Diese Erhöhung war beim erfindungsgemäßen Geruchstoff am niedrigsten. So wurde festgestellt, daß dieser der den Geruch überdeckenden Wirkung der schwereren Kohlenwasserstoffe am besten widersteht, und zwar besser als selbst Äthylmercaptan oder Scentinel E, weshalb er bei der Odorierung von solche Bestandteile enthaltenden Heizgasen wirkungsvoller eingesetzt werden kann.

Die Anwendbarkeit des erfindungsgemäßen Geruchstoffes wurde auch unter Betriebsbedingungen untersucht. Die Untersuchungen wurden bei Heizgas und Erdgas von der Benzinzersetzung durchgeführt. Das von der Benzinzersetzung her stammende Heizgas wurde ursprünglich mit Äthylmercaptan in einer Konzentration von etwa 30 mg/Nm^3 odoriert. Dieses Gas hatte nur "benzinartigen" Geruch. Nach der Zuführung des erfindungsgemäßen Geruchstoffes wurde jedoch an allen Meßstellen ein gut riechbarer "Gasgeruch", der auch in der

- 12 -

- 12 -

vorgeschriebenen 100-fachen Verdünnung zu spüren war, festgestellt. Auch das Erdgas wurde mit Äthylmercaptan odoriert, aber dessen Geruch konnte wegen des vorhandenen Gasolines (das im allgemeinen im Erdgas vorhanden ist) nicht bemerkt werden. Der erfindungsgemäße Geruchstoff sicherte dagegen auch in diesem Fall eine gute Geruchswirkung.

Die Erfindung wird an Hand der folgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

Es wurde ein Geruchstoff aus 50 Gew.-% Äthylmercaptan, 30 Gew.-% Tetrahydrothiophen und 20 Gew.-% n-Valeraldehyd und/oder Isovaleraldehyd bereitet. Dieses Gemisch wurde in einer Konzentration von 20 mg/Nm³ von der Benzinzersetzung und Verkokung (Carbonierung) herstammenden Heizgasen mit starkem Kohlenwasserstoffgeruch zugesetzt. Der Geruchstoff unterdrückte den Kohlenwasserstoffgeruch und gab dem Gas an dessen Stelle einen gut spürbaren "Gasgeruch".

Beispiel 2

Die Odorierung wurde wie im Beispiel 1 beschrieben durchgeführt, jedoch mit dem Unterschied, daß der Geruchstoff aus 50 Gew.-% Äthylmercaptan, 30 Gew.-% Tetrahydrothiophen und 20 Gew.-% n-Buttersäure und/oder Isobuttersäure bereitet wurde. Es wurden ähnliche Ergebnisse wie im Beispiel 1 erzielt.

- 13 -

Beispiel 3

Die Odorierung wurde wie im Beispiel 1 beschrieben durchgeführt, jedoch mit dem Unterschied, daß der Geruchstoff aus 60 Gew.-% Äthylmercaptan, 25 Gew.-% Tetrahydrothiophen und 15 Gew.-% n-Valeraldehyd und/oder Isovaleraldehyd bereitet wurde. Es wurden ähnliche Ergebnisse wie im Beispiel 1 erzielt.

Beispiel 4

Die Odorierung wurde wie im Beispiel 1 beschrieben durchgeführt, jedoch mit dem Unterschied, daß der Geruchstoff aus 60 Gew.-% Äthylmercaptan, 25 Gew.-% Tetrahydrothiophen und 15 Gew.-% n-Buttersäure und/oder Isobuttersäure bereitet wurde. Es wurden ähnliche Ergebnisse wie im Beispiel 1 erzielt.

Beispiele 5 bis 8

Es wurde wie in den Beispielen 1 bis 4 beschrieben vorgegangen, jedoch mit dem Unterschied, daß die Konzentration des verwendeten Geruchstoffes in den Heizgasen auf 16 mg/Nm^3 eingestellt wurde. Es wurden ähnliche Ergebnisse wie im Beispiel 1 erzielt.

Beispiel 9

Die Odorierung wurde wie im Beispiel 1 beschrieben durchgeführt, jedoch mit dem Unterschied, daß der Geruch-

- 14 -

stoff aus 50 Gew.-% tert.-Butylmercaptan, 30 Gew.-% Tetrahydrothiophen und 20 Gew.-% n-Valeraldehyd und/oder Isovaleraldehyd bereitet wurde. Es wurden ähnliche Ergebnisse wie im Beispiel 1 erzielt.

Beispiele 10 bis 16

Es wurde wie in den Beispielen 2 bis 8 beschrieben vorgegangen, jedoch mit dem Unterschied, daß in der Zusammensetzung des Geruchstoffes an Stelle von Äthylmercaptan tert.-Butylmercaptan eingesetzt wurde. Es wurden ähnliche Ergebnisse wie im Beispiel 1 erzielt.

Beispiel 17

Es wurde der Geruchstoff der im Beispiel 1 beschriebenen Zusammensetzung in der dort angegebenen Konzentration verwendet, er wurde jedoch einem Erdgas, welches 0,8 Vol.-% Gasolin enthielt, zugesetzt. Im Gegensatz zur Tatsache, daß dieses Gas bei der herkömmlichen Odorierung nur Kohlenwasserstoffgeruch hatte, unterdrückte der erfindungsgemäße Geruchstoff den Kohlenwasserstoffgeruch und das Erdgas bekam spürbaren "Gasgeruch".

Beispiele 18 bis 24

Es wurde wie in den Beispielen 1 bis 16 beschrieben vorgegangen, jedoch mit dem Unterschied, daß das odorisierte Gas-Erdgas war. Es wurden ähnliche Ergebnisse wie im Beispiel 17 erzielt.

- 15 -

Beispiele 25 bis 40

Es wurde die Odorierung wie in den Beispielen 1 bis 16 durchgeführt, jedoch mit dem Unterschied, daß das Heizgas schwere Kohlenwasserstoffe und/oder Gasolin in Anteilen bis 1,8 Vol.-% enthielt. Es wurden ähnliche Ergebnisse wie im Beispiel 1 erzielt.

Zusammenfassung